

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/16508 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09608

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. August 2001 (21.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 41 038.3 22. August 2000 (22.08.2000) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: GELLERMANN, Carsten [DE/DE];
Paul-Ehrlich-Strasse 8, 97218 Gerbrunn (DE). WOLTER,
Herbert [DE/DE]; Staufering 78, 97941 Tauberbischof-
sheim (DE). STORCH, Werner [DE/DE]; Bürgermeis-
ter-Seubert-Strasse 2, 97204 Höchberg (DE).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SPHERICAL METAL OXIDE PARTICLES COMPRISING PARTICULATE SURFACE PROMINENCES, A METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: SPHÄRISCHE METALLOXIDPARTIKEL MIT PARTIKULÄREN OBERFLÄCHENERHEBUNGEN UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to spherical metal oxide particles with a particle diameter of between 5 nm and 10000 nm. Said particles contain at least one oxidic compound of elements that are selected from the first to fifth main groups, the transition metals and/or the lanthanoids and have particulate prominences on their surface.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft sphärische Metalloxidpartikel mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm bis 10000 nm, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden enthalten, wobei sie auf der Oberfläche partikuläre Erhebungen aufweisen.

WO 02/16508 A2

Sphärische Metalloxidpartikel mit partikulären Oberflächenenerhebungen und Verfahren zu dessen Herstellung sowie deren Verwendung

5

Die Erfindung betrifft sphärische Metalloxidpartikel die mindestens ein Metalloxid enthalten und die eine Oberfläche besitzen, die partikuläre Erhebungen aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung derartiger sphärischer Metalloxidpartikel und die Verwendung der Partikel.

10

Sphärische Partikel auf der Basis von Metalloxiden finden auf den unterschiedlichsten technischen Gebieten breite Anwendung so z.B. zur Herstellung von Bulkmaterialien, von Beschichtungen, von Folien oder Fasern, zur Herstellung von optischen, elektrooptischen oder optoelektronischen Komponenten, in der Chromatographie, als Füllstoffe oder als Carrier für pharmakologische Wirkstoffe.

15

20

Bei vielen Anwendungsgebieten von sphärischen Partikeln hängt deren Eignung ganz entscheidend von der Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung und der Oberflächenbeschaffenheit ab. Die Oberflächenbeschaffenheit ist z.B. dann von Bedeutung, wenn die Partikel als Füllstoffe Verwendung finden sollen, wenn sie in eine Matrix eingebracht oder wenn sie als Carrier oder in der Chromatographie eingesetzt werden.

Aus der DE 196 43 781.4 A1 sind sphärische Partikel bekannt die eine Größe zwischen 5 und 10000 nm aufweisen und SnO₂ als Metalloxid sowie mindestens ein weiteres Oxid der Elemente der ersten fünften Hauptgruppe und/oder der Übergangsmetalle enthalten. Wesentliches Kennzeichen dieser sphärischen Partikel ist deren Oberflächenmodifizierung. Die Oberflächenmodifizierung der Partikel nach der P 196 43 781.4 A1 wurde in der Weise vorgenommen, daß die Oberfläche mit organischen Gruppen modifiziert worden ist. Diese Partikel erfüllen zwar viele Voraussetzungen, insbesondere in bezug auf die Röntgenopazität, jedoch ist auch bei diesen Partikeln nachteilig, daß ihre Oberfläche für viele Anwendungen noch nicht ausreichend groß ist. Die Partikel des Standes der Technik haben jedoch noch weitere Nachteile. So ist eine Einbindung in eine Matrix nur unzureichend möglich, so daß eine angestrebte Verstärkung eines Komposits nur bedingt zu erzielen ist. Weiterhin ist die Bandbreite der einstellbaren Eigenschaften eingeschränkt.

Ausgehend hiervon ist es deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neuartige metalloxidhaltige, sphärische Partikel und ein entsprechendes Herstellungsverfahren vorzuschlagen, die gegenüber dem Stand der Technik eine vergrößerte Oberfläche aufweisen und die gleichzeitig eine effektive Anbindung an ver-

schiedene Matrices ermöglichen.

5 Die Aufgabe in bezug auf die sphärischen Partikel wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 und in bezug auf das Verfahren zur Herstellung durch die Merkmale des Anspruches 11 und hinsichtlich der Verwendung durch die Merkmale des Anspruchs 19 gelöst.

10 Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

15 Die erfindungsgemäßen sphärischen Partikel weisen demnach an ihrer Oberfläche partikuläre Strukturen auf. Dadurch entsteht ein sogenanntes "igelförmiger" Partikel. Der entscheidende Vorteil der erfindungsgemäßen Partikel ist somit zum einen in der Oberflächenvergrößerung zu sehen und dadurch in der effektiven Anbindung an eine Polymermatrix. Die Partikel
20 nach der Erfindung zeichnen sich weiter dadurch aus, daß durch die partikulären Erhebungen beim Einbau in eine Polymermatrix eine Verankerung (Druckknopfeffekt) und damit eine physikalische Verstärkung durch die Oberflächenstruktur der Partikel eintritt. Dadurch
25 ist die Bandbreite der einstellbaren mechanischen Eigenschaften der resultierenden Komposits deutlich erweitert. Durch die vergrößerte Oberfläche sind auch Vorteile bei der Verwendung in der Katalyse oder Chromatographie gegeben. Überdies können diese
30 Partikel als neuartige Vorstufe zur Herstellung von nanostrukturierten Werkstoffen wie z.B. Keramiken, Beschichtungen mit sensorischen Eigenschaften eingesetzt werden.

35 Die partikulären Erhebungen auf der Oberfläche sind bevorzugterweise sphärisch ausgebildet und ragen ma-

ximal 40 %, besonders bevorzugt 10 % des Kugelradius aus der Oberfläche heraus. Die partikulären Erhebungen sind dabei nahezu gleichmäßig über die sphärische Oberfläche der Metalloxidpartikel verteilt.

5

Aus stofflicher Sicht umfaßt die Erfindung alle sphärischen Metalloxidpartikel die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe und/oder der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoide und/oder der Actiniden enthalten.

10

Bevorzugt enthalten die Metalloxidpartikel die Oxide der folgenden Metalle: Si, Sn, Ti, Zr, Al, Sr. Besonders bevorzugt ist es bei den erfindungsgemäßen sphärischen Metalloxidpartikeln, daß mindestens zwei verschiedene Metalloxide enthalten sind. Für diesen Fall ist es dann möglich, daß die Metalloxidpartikel einen verschiedenen Aufbau aufweisen. So können die Metalloxidpartikel zwiebelschalenartig aufgebaut sein, d.h. ein Metalloxid bildet den Kern und das zweite Metalloxid bildet eine Schale um den ersten Kern. Erfindungsgemäß können auch hier mehrere Schalen aus weiteren und/oder gleichen Metalloxiden übereinander angelagert sein.

15

20

25

Eine zweite Möglichkeit wie die Metalloxidpartikel aufgebaut sein können besteht darin, daß die mindestens zwei Metalloxide homogen verteilt sind.

30

Drittens ist es auch möglich, daß eine heterogene Struktur vorliegt. Unter einer heterogenen Struktur wird erfindungsgemäß verstanden, daß im Partikel selbst heterogene Bereiche, d.h. Nanopartikel eines Metalloxids enthalten sind. Gemäß der Erfindung können auch hier verschiedene Metalloxidpartikel als heterogene Bereiche in einem Metalloxidpartikel, d.h.

35

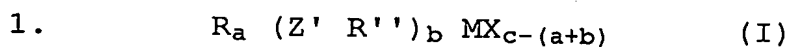
in einer Matrix angeordnet sein.

Wesentliches Merkmal aller Metalloxidpartikel nach der Erfindung ist es aber, daß diese die vorstehend
5 näher beschriebene partikuläre Struktur auf der Oberfläche aufweisen. Besonders vorteilhaft erweisen sich die erfindungsgemäßen Partikel, wenn sie in einem Komposit verwendet werden. Die Einbindung der Partikel wird dabei offenbar durch den physikalischen Effekt (Druckknopf-Effekt) gegenüber den bekannten Partikeln ohne Erhebungen wesentlich verbessert. Die Erhebungen auf der Oberfläche führen somit offensichtlich zu einer Verzahnung und/oder Verhakung mit der Matrix des Komposits. Hervorzuheben ist ferner, daß
10 dieser überraschende Effekt zusätzlich zu der aus dem Stand der Technik bekannten chemischen Anbindung auftritt.

Überraschend ist ferner bei den Metalloxidpartikeln nach der Erfindung, daß auch eine Oberflächenmodifizierung möglich ist. Es hat sich gezeigt, daß eine
20 homogene Beschichtung der mit Erhebungen durchsetzten Oberfläche eintritt ohne lokale Anlagerungen. Dies ist um so überraschender, da die Partikel und deren Erhebungen aus unterschiedlichen Materialien bestehen
25 kann. Die Oberflächenmodifizierung wird bevorzugt erhalten durch partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und ggf. anderer Elemente aus der Gruppe Bor, Aluminium, Phosphor, Zinn, Blei, der Übergangsmetalle, der Lanthanoide und der Aktinide und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, ggf. in
30 Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit. Die Anbindung der Verbindungen an das Parti-
35

kel, die durch die vorstehend beschriebene Kondensation erhalten werden, erfolgt über reaktive Gruppen, wie z.B. OH-Gruppen an der Oberfläche. Diese Oberflächenmodifizierung ist bereits aus der
5 DE 196 43 781.4 A1 bekannt. Auf den Offenbarungsgehalt dieses Dokumentes wird deshalb voll inhaltlich Bezug genommen.

Die in der DE 196 43 781.4 A1 beschriebenen Verbindungen lassen sich von verschiedenen Monomeren ableiten. Wobei nachfolgend allgemeine Formeln solcher Beispiele genannt werden:



15 in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, oder Arylalkyl

20 R'' = Alkylen, oder Alkenylen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefelatome und/oder Aminogruppen enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder
25 NR'₂,

mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-,
30 Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,

a = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7

b = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 mit a+b= 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7,
c = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 und
M = Elemente der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der
Übergangsmetalle Lanthanoiden und Actiniden.

Dabei sind folgende Elemente zu bevorzugen: Silizium, Aluminium, Titan, Ytrium, Zirkon, Strontium, Rubidium, Vanadium und Antimon.

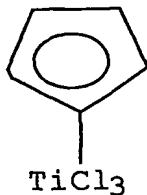
Die Werte a, b und c hängen dabei vom Metall M ab.

1.1 Beispiele für mögliche organische Metallverbindungen

1.1.1 $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$, $\text{n-BuSi}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{EtSi}(\text{OAc})_3$
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Et}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$, $\text{Si}(\text{OR})_4$

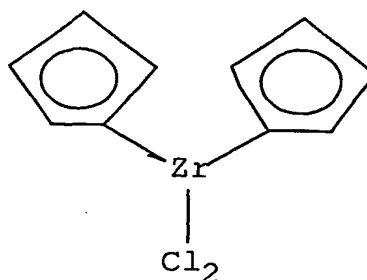
1.1.2 $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Al}(\text{acac})_3$, EtAlCl_2

1.1.3 $\text{Ti}(\text{OR})_4$, TiCl_3



1.1.4 $\text{Sb}(\text{OR})_3$, SbCl_5 , Ph_3SbCl_2

1.1.5 YCl_3 , $\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$



1.1.6 $Zr(OR)_4$,

1.1.7 $Sr(acac)_2$, $Sr(OH)_2$

1.1.8 $Rb(OAc)_2$, $Rb(acac)_2$

1.1.9 $VO(O-)<)_3$, $V(acac)_3$, VCl_4

2. $R_a (Z' R'')_b SnX_{c-(a+b)}$ (II)

in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, oder Arylalkyl

R'' = Alkylen, oder Alkenylen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefelatome und/oder Aminogruppen enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'_2 ,

mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-,

Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,

5

a = 0, 1, 2, oder 3,

b = 0, 1, 2, oder 3 mit a+b= 1, 2, oder 3,

c = 2, 4.

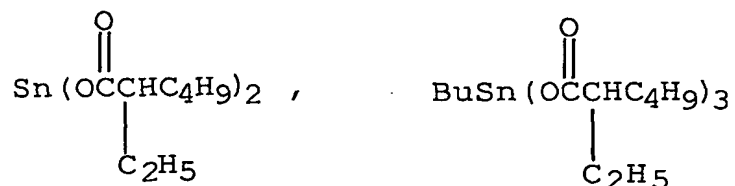
10

2.1

Beispiele für organische Verbindungen mit Sn

$\text{Sn}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, PhSnCl_3

15



3.

$\text{R}_a (\text{Z}' \text{ R}'')_b \text{SiX}_{c-(a+b)} \quad (\text{III})$

20

in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, oder Arylalkyl

25

R'' = Alkylen, oder Alkenylen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefelatome und/oder Aminogruppen enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'_2 ,

30

mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls sub-

stituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-,
 Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-,
 Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sul-
 fonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-,
 Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe

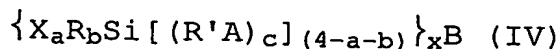
a = 0, 1, 2, oder 3,

b = 0, 1, 2, oder 3 mit a+b= 1, 2, oder 3,

c = 2 oder 4.

10

4.



Dabei können die Reste und Indices gleich oder
 verschieden sein und folgende Bedeutung haben:

A = O, S, PR'', POR'', NHC(O)O oder NHC(O)NR'',

15

B = ein geradkettiger oder verzweigter organi-
 scher Rest, der sich von einer Verbindung
 B' mit mindestens einer (für c = 1 und A =
 NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw. mindestens

20

zwei C = C-Doppelbindungen und 5 bis 50
 Kohlenstoff-Atomen ableitet,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Aryl-
 alkyl,

R' = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

25

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy,
 Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder
 NR''₂,

a = 1, 2 oder 3,

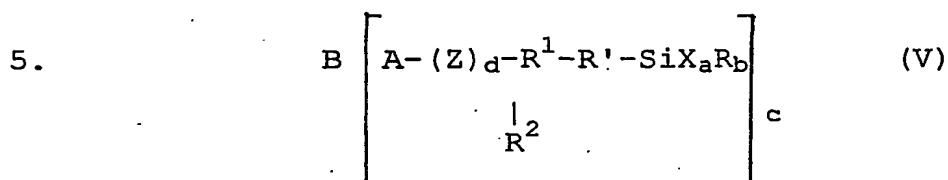
b = 0, 1 oder 2, c = 0 oder 1,

30

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der An-
 zahl von Doppelbindungen in der Verbindung
 B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der An-

zahl von Doppelbindungen in der Verbindung
B' ist, wenn $c = 1$ und A für NHC(O)O oder
 $\text{NHC(O)NR}'$ steht,

5 wobei die Alkyl- bzw. Alkenyl-Reste gegebenenfalls substituierte geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen sind und Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthalten können, Aryl
10 für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht und sich die obigen Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylen-, Alkylen- und Alkylenaryl-Reste von den oben definierten
15 Alkyl- und Aryl-Resten ableiten.



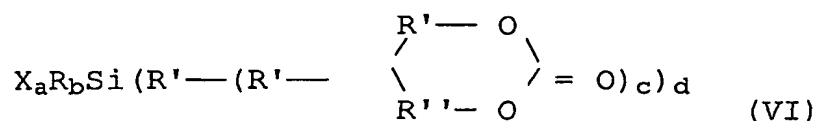
wobei die Reste und Indices gleich oder verschieden und folgende Bedeutung haben können:

25 B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C = C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoff-Atomen;
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder
30 NR''₂;
R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

- 5 R' = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Aminogruppen enthalten können;
- R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- A = O, S oder NH für
- d = 1 und
- Z = CO und
- 10 R¹ = gegebenenfalls Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthaltendes Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und
- 15 R² = H oder COOH oder
- A = O, S, NH oder COO für
- d = 0 oder 1 und
- Z = CHR, mit R = H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und
- 20 R¹ = gegebenenfalls Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthaltendes Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und
- 25 R² = OH; oder
- A = S für
- d = 1 und
- Z = CO und
- 30 R¹ = N und
- R² = H;

$a = 1, 2 \text{ oder } 3;$
 $b = 0, 1 \text{ oder } 2, \text{ mit } a+b = 3;$
 $c = 1, 2, 3 \text{ oder } 4.$

6.



wobei hier die Reste und Indices gleich oder verschieden und nachfolgende Bedeutung haben können:

$X =$ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR^2_2 ;

$R =$ Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

$R' =$ Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthalten können;

$R'' =$ Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen und jeweils 1 bis 10 c-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff-, Schwefel-Atome und/oder Amino-Gruppen enthalten können.

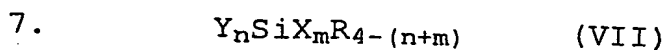
$R^2 =$ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

$a = 1, 2 \text{ oder } 3;$

$b = 0, 1 \text{ oder } 2, \text{ mit } a+b = 1, 2 \text{ oder } 3;$

$c = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ oder } 6;$

$d = 4-a-b.$



wobei die Reste gleich oder verschieden sein können und nachfolgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'_2 ,

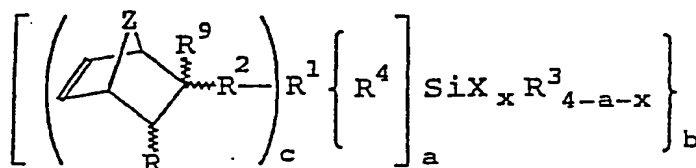
mit $R' =$ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

n = 1, 2 oder 3,

m = 1, 2 oder 3, mit $n + m \leq 4$.

8.



(VIII)

in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sein können und folgende Bedeutung haben:

R = Wasserstoff, $R^2-R^1-R^4-SiX_x R^{3_{4-a-x}}$,

5 Carboxyl-, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl
oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlen-
wasserstoff-Atomen, wobei diese Reste Sau-
erstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Car-
bonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten
können;

10 $R^1 =$ Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkyl-
arylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoff-Ato-
men, wobei diese Reste Sauerstoff- oder
Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid-
oder Aminogruppen enthalten können;

15 $R^2 =$ Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkyl-
arylen mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoff-
Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder
Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid-
oder Aminogruppen enthalten können;

20 $R^3 =$ Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder
Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-
Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder
Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid-
oder Aminogruppen enthalten können;

25 $R^4 =$ $-(\text{-CHR}^6\text{-CHR}^6)_n\text{-}$, mit $n = 0$ oder 1 ,
 $\text{-CHR}^6\text{-CHR}^6\text{-S-R}^5\text{-}$, $\text{-CO-S-R}^5\text{-}$,
 $\text{-CHR}^6\text{-CHR}^6\text{-NR}^6\text{-R}^5\text{-}$, $\text{-Y-CS-NH-R}^6\text{-}$,
 -S-R^5 , $\text{-Y-CO-NH-R}^5\text{-}$, $\text{-CO-O-R}^5\text{-}$,
 $\text{-Y-CO-C}_2\text{H}_3(\text{COOH})\text{-R}^5\text{-}$, $\text{-Y-CO-C}_2\text{H}_3(\text{OH})\text{-R}^5\text{-}$
oder $\text{-CO-NR}^6\text{-R}^5\text{-}$;

30 $R^5 =$ Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkyl-
arylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-
Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder

Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$R^6 =$ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen;

$R^9 =$ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- oder Schwefel-Atome, Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen enthalten können;

$X =$ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR'^2 ,

mit $R' =$ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

$Y =$ $-O-$, $-S-$ oder $-NR^6-$;

$Z =$ $-O-$ oder $-(CHR^6)_m-$, mit $m = 1$ oder 2 ;

$a = 1, 2$ oder 3 , mit $b = 1$ für $a = 2$ oder 3 ;

$b = 1, 2$ oder 3 , mit $a = 1$ für $b = 2$ oder 3 ;

$c = 1$ bis 6 ;

$x = 1, 2$ oder 3 ;

$a+x = 2, 3$ oder 4 .

Bei den Beispielen 3 bis 8 ermöglichen die verwendeten Si-Verbindungen eine große Variabilität bei der gezielten Einflußnahme auf die Eigenschaften. Sie können neben dem Anteil an Feststoffen die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. die Schlagzähigkeit des Komposits beeinflussen. Die funktionellen Gruppen (z.B. polymerisierbare Doppelbindungen), die in relativ großer Zahl vorhanden sind, sichern eine gute

Einbindung des Füllstoffes in das Harz bzw. Komposit.

Beispielsweise kann mit einer langkettigen Methylen-
kette zwischen dem Si-Teil und einer funktionellen
5 Gruppe (C=C-Doppelbindung) eine flexiblere Einbindung
und dadurch ein verringerter E-Modul sowie ein größerer
thermischer Ausdehnungskoeffizient eingestellt
werden, als dies mit einer kürzeren Kette zwischen
Si-Teil und funktioneller Gruppe möglich ist. Es sind
10 aber auch andere Modifizierungen der Eigenschaften
möglich, die mit den aus dem Stand der Technik bekannten
Reagenzien, die nur eine funktionelle Gruppe aufweisen,
nicht in dem Maße realisierbar sind. So bewirkt beispielsweise
eine vergrößerte Anzahl an
15 (Meth)acrylat-Gruppen im Gegensatz zu wenigen
(Meth)acrylat-Gruppen einen größeren Elastizitätsmodul
(E-Modul) und einen kleineren thermischen Ausdehnungs-
koeffizienten. Mit einer größeren Anzahl von Alkoxygruppen
ist ebenfalls ein größerer Elastizitätsmodul und ein kleinerer
20 thermischer Ausdehnungskoeffizient erreichbar.

Die unter den Beispielen 1 und 2 genannten Monomere,
die sich nach den allgemeinen Formeln I und II ableiten,
25 können auch zu einer gewünschten Modifizierung im Inneren
der erfindungsgemäßen sphärischen Partikel verwendet werden,
wobei hier auch $a + b = 0$ sein kann. Auch können zur
Modifizierung im Inneren Wasserglaslösungen verwendet werden.

30

Besonders hervorzuheben ist, daß durch die Vielzahl der
Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung in

Kombination mit den erfindungsgemäßen partikulären Erhebungen auf der Oberfläche ein breites Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Partikel möglich wird. Bei der Einbringung dieser Partikel in Komposite kommt es zu einer Verstärkung der Einbindung durch den physikalischen Effekt und der chemischen Anbindung. Dadurch heben sich die Partikel der Erfindung deutlich gegenüber den Partikeln, die aus der vorstehend erwähnten Offenlegungsschrift bekannt sind, ab.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von sphärischen Partikeln mit einer partikulären Oberfläche.

Erfindungsgemäß wird dabei so vorgegangen, daß in einem ersten Schritt die Metalloxidpartikel nach an und für sich bekannten Methoden wie z.B. dem Sol-Gel-Verfahren, insbesondere dem Stöber-, dem Emulsions- bzw. Aerosolverfahren (z.B. Sprühtrocknung) hergestellt werden und daß dann in einem nachfolgenden Schritt die so hergestellten Partikel energetisch behandelt werden.

Überraschenderweise entstehen durch die energetische Behandlung, beispielsweise Temperung, Laserstrahlbehandlung und/oder Elektronenstrahlbehandlung die entsprechenden partikulären Strukturen in Form einer "igelartigen" Ausbildung (siehe Figur 2).

Die Temperung kann bevorzugt durch eine Temperaturbehandlung im Bereich von 600 °C bis 1000 °C über eine Zeitspanne von 10 min - 90 min erfolgen.

Die Herstellung der Metalloxidpartikel selbst erfolgt nach bisher bekannten Verfahren. Hierzu wird auf die DE 42 19 287 A1, EP 0 391 447 B1 sowie die

DE 196 43 781.4 A1 verwiesen.

Die erfindungsgemäßen sphärischen Partikel können grundsätzlich mittels einer Eintopfsynthese auch in situ erhalten werden, gegebenenfalls könnten kommerziell erhältliche kolloidale Sole in einer Dispersion in situ mittels einer Mehrschritt-Eintopfsynthese einer organischen Oberflächenmodifizierung unterzogen werden, wie sie nachfolgend noch näher in verschiedenen Varianten beschrieben wird.

Die erfindungsgemäßen Partikel können dabei einen zwiebelschalenartigen Aufbau aufweisen, bei dem neben mindestens einer oxidischen Verbindung der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden, mindestens ein weiteres Oxid der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe und/oder der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoide eine zusätzliche Schale bildet. Dabei sind eine oder mehrere schalenförmigen Oxidschichten um einen zentral angeordneten Kern, der ebenfalls aus einem Oxid besteht, ausgebildet. Ein solcher Aufbau läßt sich beispielsweise auf der Basis eines Sol-Gel-Prozesses erzeugen.

Die Herstellung kann auch über ein Emulsionsverfahren erfolgen. Dabei wird mindesten ein Element der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden als ein ausfällbares Oxid(hydrat) in gelöster Form oder in Form eines Sols in wäßriger Phase und unter Verwendung eines Emulgators in einer organischen Flüssigkeit emulgiert und die Ausfällung des SnO_2 -Hydrates oder anderer Oxid(hydrate) in den emulgierten Wassertröpfchen durch Lösung mindestens einer aus quaternären Ammonium-, Phosphonium- und anderen Oniumverbindungen sowie

Salzen langkettiger organischer Säuren ausgewählter Verbindungen, vor, während oder nach der Bildung der Emulsion bewirkt wird, wobei die betreffende Verbindung entweder bereits in der OH- bzw. H-Form vorliegt oder in situ erzeugt wird, worauf das Wasser destillativ entfernt wird.

Mit dem Emulsionsverfahren können kleine Partikel in größere Partikel, deren Matrix aus demselben bzw. aus einem anderen Oxid besteht, eingebettet werden, um so einen Kompositaufbau der Partikel zu erhalten. Ein solcher Aufbau kann auch erreicht werden, wenn kleine Partikel auf große aufwachsen.

Partikel mit einer homogenen Verteilung verschiedener Oxide in dem jeweiligen Partikel können durch gemeinsame Hydrolyse und Kondensation mit verschiedenen Metalloxid-Precursoren (z.B. Metallalkoholate, Alkyl-carbonyle) erhalten werden.

Bevorzugt werden Metalloxidpartikel hergestellt, die ein Oxid der Metalle Si, Sn, Ti, Zr, Al oder Sr oder eine Mischung hiervon enthalten.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von zwei Figuren und einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben.

Fig. 1 zeigt schematisch im Überblick drei Partikeltypen,

Fig. 2 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bildung der partikulären Strukturen.

Figur 1 zeigt schematisch im Überblick wie die sphärischen Metalloxidpartikel aufgebaut sind. In Fig. 1 ist mit a ein Partikeltyp gezeigt, der einen schalen-

förmigen Aufbau hat und auf dessen Oberfläche schematisch angedeutet die partikulären Strukturen in Form von sphärischen Erhebungen angeordnet sind.

5 In Fig. 1b ist ein Metalloxidpartikel schematisch gezeigt, der heterogene Bereiche d.h. Nanopartikel enthält. Die Oberflächenausbildung entspricht dem Typ in Fig. a.

10 In Fig. 1c ist ein Partikel dargestellt, der im Inneren eine homogene Verteilung aufweist und im Äußeren wieder die schon aus Fig. 1a und b bekannte partikuläre Oberflächengestaltung.

15 Fig. 2 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen beim Herstellungsprozeß, d.h. bei der Temperung eines ausgewählten Partikels. Der in Fig. 2 dargestellte Partikel ist ein SnO_2 -Partikel, der mit SiO_2 beschichtet ist. Es handelt sich somit um einen Schalenaufbau wie
20 vorstehend in Fig. 1a gezeigt. Die Abfolge unter Fig. 2a bis d zeigt eindrucksvoll, wie mit zunehmender Zeit bei der Temperung die Oberflächenausbildung in Form der partikulären Strukturen erfolgt. Die Aufnahmen der Figuren a, b, c und d wurden im Zeitabstand
25 von 2 min durchgeführt.

Beispiele

1. SnO_2 -Partikelbeschichtung auf einem SiO_2 -Kern

30

Herstellung der 60 nm großen, sphärischen SiO_2 -Kerne in Anlehnung an den Stöber-Prozeß:

180 ml 12.1 M Ammoniak und 3600 ml Ethanol werden bei 21 °C zusammengegeben und gerührt. 180 g Tetraethoxysilan (TEOS) werden auf einmal hinzugegeben. Innerhalb von 20 min trübt die Lösung ein. Nach 1 h wird
35

zentrifugiert und die isolierten Partikel werden zweimal mit Alkohol gewaschen.

Größe: 60 ± 5 nm (TEM)

5. Beschichtung der SiO_2 -Kerne mit SnO_2 :

5
10
15
Zu einer 1 Gew.-% SiO_2 -Kerne enthaltenen, alkoholischen Dispersion wird auf einmal eine 10 Gew.-% alkoholische Lösung aus Zinn(IV)tert.-butoxid gegeben und über einen Zeitraum von 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird mit einer Geschwindigkeit von 0.02 ml/min eine 1%ige Wasser-haltige, alkoholische Lösung zudosiert. Langsames Rühren der Dispersion erfolgt innerhalb der nächsten 3 h. Danach werden die Partikel mittels Zentrifugation isoliert und zweimal mit Alkohol über Redispersion/Zentrifugation-Zyklen gewaschen.

SnO_2 -Gehalt: 5 Gew.-% (RFA), Größe: 64 ± 8 nm (TEM, s. Bild 4a)

20 2. Herstellung der partikulären Oberflächenstrukturen auf Partikeln von Beispiel 1 durch thermische Nachbehandlung

25 Die SnO_2 -beschichteten SiO_2 -Partikel werden im Ofen über einen Zeitraum von 60 min bei 700 °C thermisch behandelt. Die im Transmissionselektronenmikroskop erhaltenen Aufnahmen zeigt Figur 2 in Abhängigkeit von der Behandlungszeit.

30 3. Oberflächenmodifizierung

35 1 g der in Beispiel 2 erhaltenen "Igelpartikel" werden in 100 g Toluol dispergiert, 2 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan hinzugegeben und 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT werden die Partikel mittels Zentrifugation isoliert und zweimal mit To-

5 luol über Redispersion/Zentrifugation-Zyklen gewaschen. Die Trocknung erfolgt über 7 h bei 100 °C im Ölpumpenvakuum. Die Modifizierung wird mittels der diffusen Reflexion-Infrarot-Fourier-Transformation-Spektroskopie (DRIFTS) anhand einer für C=O- und C=C-Doppelbindungen spezifischen Schwingung bei 1720 und 1636 cm^{-1} nachgewiesen.

10 4. Herstellung von partikulären Oberflächenstrukturen auf Partikeln von Beispiel 1 mittels Elektronenbeschuß

15 SnO_2 beschichtete SiO_2 -Partikel aus Beispiel 1 werden im Transmissionselektronenmikroskop fokussiert. Über einen Zeitraum von wenigen Minuten werden in Abständen von ca. 15 Sekunden Aufnahmen gemacht. Die erhaltenen Bilder entsprechen denen aus Beispiel 2 mit dem Unterschied, daß hier die Behandlungszeiten zwischen den einzelnen Fotos lediglich ca. 15 Sekunden betragen.

20

Patentansprüche

1. Sphärische Metalloxidpartikel mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm bis 10000 nm, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden und/oder der Actiniden enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf der Oberfläche partikuläre Erhebungen aufweisen.
2. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhebungen im wesentlichen sphärisch sind und maximal 40 % des Kugelradius der Metalloxidpartikel aus der Oberfläche herausragen.
3. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie maximal 10 % aus der Oberfläche herausragen.
4. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die partikulären Erhebungen gleichmäßig auf der Partikeloberfläche verteilt sind.
5. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel mindestens zwei Metalloxide enthalten.
6. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen zwiebel-schalenartigen Aufbau besitzen.

7. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine homogene Verteilung der Metalloxide besitzen.
- 5 8. Sphärische Metalloxidpartikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Metalloxid in Form von Nanopartikeln vorliegt, die innerhalb des Metalloxidpartikels angeordnet sind.
- 10 9. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Oberflächenmodifizierung aufweisen, die erhalten worden ist durch partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthanoiden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei
15 die Verbindungen über reaktive Gruppen der Oberfläche der Partikel gebunden sind.
- 20 10. Sphärische Metalloxidpartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Größe im Bereich von 20 nm - 500 nm liegt.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung von Metalloxid enthaltenden sphärischen Partikeln mit einer partikulären Oberfläche mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm - 10000 nm bei dem das Metalloxid enthaltenden Partikel mittels eines Sol-Gel-
30

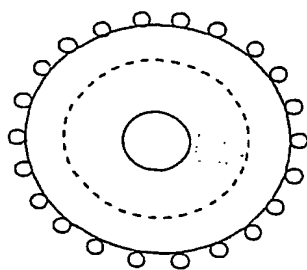
Verfahrens, insbesondere eines Stöber-, Emulsion- oder Aerosolverfahrens hergestellt und die so hergestellten Partikel nachträglich einer energetischen Behandlung unterzogen werden.

- 5 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid enthaltende Partikel hergestellt wird, indem man auf sphärische Metalloxidpartikel, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen der ersten bis fünften Hauptgruppe der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden enthalten, eine oder mehrere Schalen aus Metalloxiden und/oder aus Metalloxid-Gemischen aufbringt, jeweils durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe der Übergangsmetalle und/oder Lanthanoiden und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit.
- 10
- 15
- 20
- 25 13. Verfahren nach dem Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid enthaltende Partikel hergestellt wird, indem hydrolytisch kondensierbare Metallverbindungen der Elemente der ersten bis fünften Hauptgruppe der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit einer hydrolytischen Kondensation unterworfen werden.
- 30

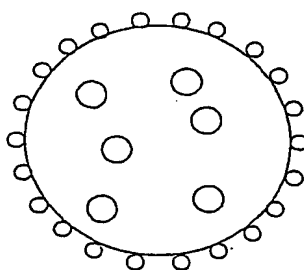
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Element der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden als ein ausfällbares Oxid(hydrat) in gelöster Form oder in Form eines Sols in wäßriger Phase enthalten ist und unter Verwendung eines Emulgators in einer organischen Flüssigkeit emulgiert und die Ausfällung des Hydrates oder anderer Oxid(hydrate) in den emulgierten Wassertröpfchen durch Lösung mindestens einer aus quaternären Ammonium-, Phosphonium- und anderen Oniumverbindungen sowie Salzen langkettiger organischer Säuren ausgewählter Verbindungen, vor, während oder nach der Bildung der Emulsion bewirkt wird, wobei die betreffende Verbindung entweder bereits in der OH- bzw. H-Form vorliegt oder in situ erzeugt wird, worauf das Wasser destillativ entfernt wird.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Metalloxidpartikel hergestellt werden, die ein Oxid der Metalle Si, Sn, Ti, Zr, Al oder Sr, oder eine Mischung hiervon enthalten.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer energetischen Behandlung durch Temperaturbehandlung unterzogen werden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturbehandlung in einem Zeitraum von 10 min - 90 min und bei 600 °C - 1000 °C erfolgt.

- 5 18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer energetischen Behandlung durch Laserstrahlen und/oder Elektronenstrahlen unterzogen werden.
- 10 19. Verwendung von Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Bulkmaterialien, von Beschichtungen, von Folien oder Fasern, zur Herstellung von optischen, elektrooptischen oder optoelektronischen Komponenten, in der Chromatographie, als Füllstoffe, als Carrier für
- 15 pharmakologische Wirkstoffe, in der Bioanalytik, in der Katalyse und Sensorik oder in der Medizin- oder Dentaltechnik.

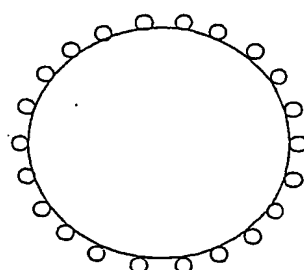
FIGUR 1



a) Partikeltyp I

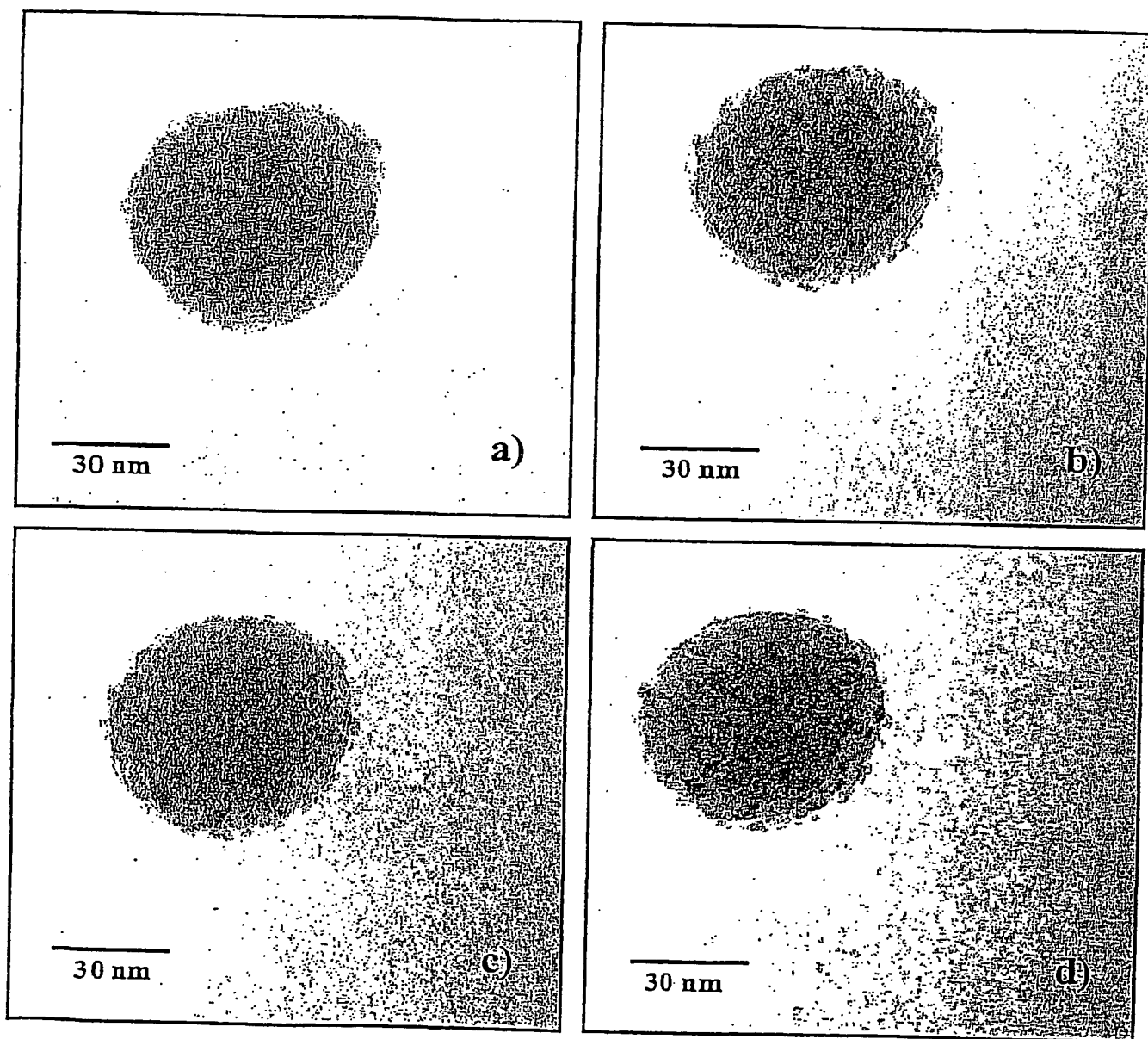


b) Partikeltyp II



c) Partikeltyp III

2 / 2



SnO₂-beschichtetes SiO₂-Partikel mit zunehmender thermischen Behandlung.

FIGUR 2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/16508 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 1/30,
3/00, 3/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09608

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. August 2001 (21.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 41 038.3 22. August 2000 (22.08.2000) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: GELLERMANN, Carsten [DE/DE];
Paul-Ehrlich-Strasse 8, 97218 Gerbrunn (DE). WOLTER,
Herbert [DE/DE]; Staufering 78, 97941 Tauberbischof-
sheim (DE). STORCH, Werner [DE/DE]; Bürgermeis-
ter-Seubert-Strasse 2, 97204 Höchberg (DE).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

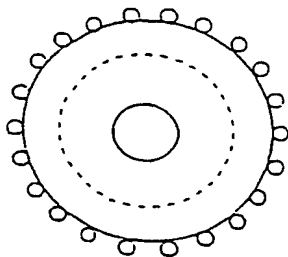
— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 23. Mai 2002

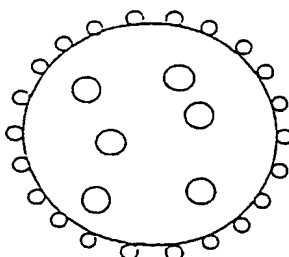
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SPHERICAL METAL OXIDE PARTICLES COMPRISING PARTICULATE SURFACE PROMINENCES. A
METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THE USE THEREOF

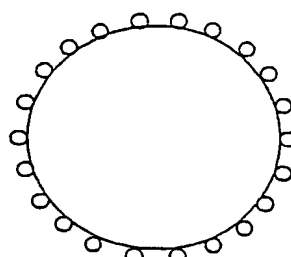
(54) Bezeichnung: SPHÄRISCHE METALLOXIDPARTIKEL MIT PARTIKULÄREN OBERFLÄCHENERHEBUNGEN UND
VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG



a) Partikeltyp I
PARTICLE TYPE I



b) Partikeltyp II
PARTICLE TYPE II



c) Partikeltyp III
PARTICLE TYPE III

(57) Abstract: The invention relates to spherical metal oxide particles with a particle diameter of between 5 nm and 10000 nm. Said particles contain at least one oxidic compound of elements that are selected from the first to fifth main groups, the transition metals and/or the lanthanoids and have particulate prominences on their surface.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft sphärische Metalloxidpartikel mit einem Partikeldurchmesser von 5 nm bis 10000 nm, die mindestens eine oxidische Verbindung von Elementen ausgewählt aus der ersten bis fünften Hauptgruppe, der Übergangsmetalle und/oder der Lanthanoiden enthalten, wobei sie auf der Oberfläche partikuläre Erhebungen aufweisen.



WO 02/16508 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/09608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C1/30 C09C3/00 C09C3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 357, 6 July 1994 (1994-07-06) & JP 06 092639 A (JAPAN METALS), 5 April 1994 (1994-04-05) abstract	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 049516 A (NISSHIN OIL MILLS LTD), 23 February 1999 (1999-02-23) abstract	1
X	US 3 767 578 A (R J HAGENBACH) 23 October 1973 (1973-10-23) column 6, line 10 - line 39; claims 6,10 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 2002

Date of mailing of the international search report

07/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanhecke, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/09608

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 43 781 A (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 30 April 1998 (1998-04-30) cited in the application claims 1-30	1-19
A	WO 91 18124 A (PLASMACARB) 28 November 1991 (1991-11-28) claims 1,9	11
A	EP 0 452 711 A (ZINKWEISS-FORSCHUNGSGESELLSCHAFT) 23 October 1991 (1991-10-23) claims 1-3	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/09608

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 06092639	A	05-04-1994	JP 3138548 B2	26-02-2001
JP 11049516	A	23-02-1999	NONE	
US 3767578	A	23-10-1973	AR 198052 A1	31-05-1974
			AT 322978 B	25-06-1975
			AU 461667 B	16-05-1975
			AU 4330872 A	13-12-1973
			BE 784452 A1	06-12-1972
			CA 986351 A1	30-03-1976
			CH 546969 A	15-03-1974
			DE 2217933 A1	11-01-1973
			ES 403664 A1	16-11-1975
			FR 2141300 A5	19-01-1973
			GB 1397445 A	11-06-1975
			IT 959791 B	10-11-1973
			JP 53040092 B	25-10-1978
			NL 7207839 A ,B,	12-12-1972
			SE 377199 B	23-06-1975
			US 3847604 A	12-11-1974
			ZA 7203959 A	28-03-1973
DE 19643781	A	30-04-1998	DE 19643781 A1	30-04-1998
			EP 0839759 A2	06-05-1998
			US 6106606 A	22-08-2000
WO 9118124	A	28-11-1991	US 5176938 A	05-01-1993
			DE 69125277 D1	24-04-1997
			DE 69125277 T2	26-06-1997
			EP 0530297 A1	10-03-1993
			JP 6502686 T	24-03-1994
			WO 9118124 A1	28-11-1991
EP 452711	A	23-10-1991	DE 4012457 A1	24-10-1991
			CA 2040363 A1	20-10-1991
			EP 0452711 A2	23-10-1991
			JP 4227667 A	17-08-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09608

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C1/30 C09C3/00 C09C3/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiert der Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 357, 6. Juli 1994 (1994-07-06) & JP 06 092639 A (JAPAN METALS), 5. April 1994 (1994-04-05) Zusammenfassung	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 049516 A (NISSHIN OIL MILLS LTD), 23. Februar 1999 (1999-02-23) Zusammenfassung	1
X	US 3 767 578 A (R J HAGENBACH) 23. Oktober 1973 (1973-10-23) Spalte 6, Zeile 10 - Zeile 39; Ansprüche 6,10	1

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vanhecke, H

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09608

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 43 781 A (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 30. April 1998 (1998-04-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-30 ---	1-19
A	WO 91 18124 A (PLASMACARB) 28. November 1991 (1991-11-28) Ansprüche 1,9 ---	11
A	EP 0 452 711 A (ZINKWEISS-FORSCHUNGSGESELLSCHAFT) 23. Oktober 1991 (1991-10-23) Ansprüche 1-3 -----	11

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09608

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 06092639 A	05-04-1994	JP 3138548 B2	26-02-2001
JP 11049516 A	23-02-1999	KEINE	
US 3767578 A	23-10-1973	AR 198052 A1	31-05-1974
		AT 322978 B	25-06-1975
		AU 461667 B	16-05-1975
		AU 4330872 A	13-12-1973
		BE 784452 A1	06-12-1972
		CA 986351 A1	30-03-1976
		CH 546969 A	15-03-1974
		DE 2217933 A1	11-01-1973
		ES 403664 A1	16-11-1975
		FR 2141300 A5	19-01-1973
		GB 1397445 A	11-06-1975
		IT 959791 B	10-11-1973
		JP 53040092 B	25-10-1978
		NL 7207839 A , B,	12-12-1972
		SE 377199 B	23-06-1975
		US 3847604 A	12-11-1974
		ZA 7203959 A	28-03-1973
DE 19643781 A	30-04-1998	DE 19643781 A1	30-04-1998
		EP 0839759 A2	06-05-1998
		US 6106606 A	22-08-2000
WO 9118124 A	28-11-1991	US 5176938 A	05-01-1993
		DE 69125277 D1	24-04-1997
		DE 69125277 T2	26-06-1997
		EP 0530297 A1	10-03-1993
		JP 6502686 T	24-03-1994
		WO 9118124 A1	28-11-1991
EP 452711 A	23-10-1991	DE 4012457 A1	24-10-1991
		CA 2040363 A1	20-10-1991
		EP 0452711 A2	23-10-1991
		JP 4227667 A	17-08-1992